

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080178

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl.

C07F 9/40  
 C08G 79/04  
 C09K 21/12  
 H01B 3/40  
 // C08G 59/40  
 C08G 59/62

(21)Application number : 09-249211

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.09.1997

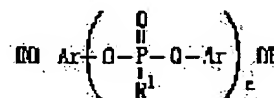
(72)Inventor : TAKAHASHI TORU  
 UCHIDA TAKESHI  
 FUJIOKA ATSUSHI

## (54) OLIGOMER TERMINATED WITH PHOSPHORUS-CONTAINING PHENOL AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new phosphorus-containing phenol-terminated oligomer relatively high in the content of phosphorus, good in workability, and useful as a curing agent for epoxy resins, a phosphorus reaction type flame retardant for various resin raw materials and the like.

SOLUTION: This new phosphorus-containing phenol-terminated oligomer of the formula [R1 is a 6-14C aryl; Ar is a divalent aromatic residue obtained by substituting the two hydrogen atoms of the aromatic ring of (substituted) benzene, (substituted) biphenyl, diphenylmethane, diphenyl-2,2'-propane or cumylbenzene; (n) is 0, 1-50]. The oligomer of the formula is useful as a curing agent for epoxy resins, a phosphorus flame retardant used in raw materials for various kinds of resins such as epoxy resins and polyester resins, and the like. The phosphorus-containing phenol-terminated oligomer of the formula is obtained by reacting an arylphosphonic acid dihalide with an aromatic dihydroxy compound in the presence or absence of an acid acceptor.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-80178

(43)公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I
C 0 7 F 9/40		C 0 7 F 9/40 F
C 0 8 G 79/04		C 0 8 G 79/04
C 0 9 K 21/12		C 0 9 K 21/12
H 0 1 B 3/40		H 0 1 B 3/40 Z
// C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平9-249211	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成9年(1997)9月12日	(72)発明者	高橋 亨 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内
		(72)発明者	内田 剛 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72)発明者	藤岡 厚 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(74)代理人	弁理士 穂高 哲夫

(54)【発明の名称】 リン含有フェノール末端オリゴマー及びその製造法

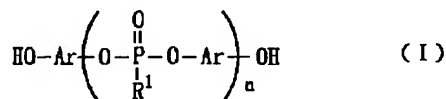
(57)【要約】

ール末端オリゴマーの製造法。

【課題】 比較的リン含有率が高く、作業性の良いリン含有フェノール末端オリゴマー及びその好適な製造法を提供する。

【解決手段】 一般式 (I)

【化1】



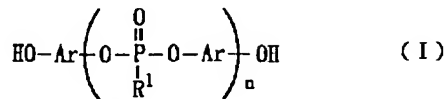
(式中、R<sup>1</sup>は炭素数6～14のアリール基を示し、Arはベンゼン、ビフェニル、炭素数1～6のアルキル基で置換されたアルキル置換ベンゼン、炭素数1～6のアルキル基で置換されたアルキル置換ビフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニル-2, 2'-プロパン又はクミルベンゼンの芳香環の2つの水素を置換した2価の芳香族残基を示し、nは0. 1～50であり、生成するオリゴマーは混合物である。) で表わされるリン含有フェノール末端オリゴマー及び (A) アリールホスホン酸ジハライド及び (B) 芳香族ジヒドロキシ化合物を酸受容剤の存在下あるいは非存在下で反応させるリン含有フェノ

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数6～14のアリール基を示し、Arはベンゼン、ピフェニル、炭素数1～6のアルキル基で置換されたアルキル置換ベンゼン、炭素数1～6のアルキル基で置換されたアルキル置換ピフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニル-2, 2'-プロパン又はクミルベンゼンの芳香環の2つの水素を置換した2価の芳香族残基を示し、nは0、1～50であり、生成するオリゴマーは混合物である。) で表わされるリン含有フェノール末端オリゴマー。

【請求項2】 R<sup>1</sup>がフェニル基であり、Arが1, 3-フェニレン基である請求項1記載のリン含有フェノール末端オリゴマー。

【請求項3】 リン含有率が6～12重量%である請求項1又は2記載のリン含有フェノール末端オリゴマー。

【請求項4】 (A) アリールホスホン酸ジハライド及び (B) 芳香族ジヒドロキシ化合物を酸受容剤の存在下あるいは非存在下で反応させることを特徴とする請求項1記載のリン含有フェノール末端オリゴマーの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ樹脂の硬化剤及びエポキシ樹脂やポリエステル樹脂等の各種樹脂の原材料等に用いられる難燃性に優れたリン含有フェノール末端オリゴマー及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂の用途は元来、その硬化物の特性を生かして接着剤としての使用がほとんどであった。その後、硬化物の機械的強度や電気絶縁特性が優れていることから塗料、ガラス繊維強化プラスチックといった新たな用途が増え、最近では電気・電子材料としての用途、例えば、積層板、成形材料、封止材料等の用途が目立つようになった。そして、家電品の発火火災事故が相次いだことを契機に、絶縁材料の難燃化が要求されるようになり、難燃化されたエポキシ樹脂は絶縁材料を始め、車両、船舶、航空機、建材、ハウジング類等の難燃化にも用いられている。

【0003】従来、エポキシ樹脂を難燃化する方法としては、例えば『プラスチックエージ』（出版元：株式会社プラスチックエージ）1991年6月号の第146～153頁に記載されているように、テトラプロモビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ブロム化フェノールノボラックのポリグリシジルエーテル等のハロゲン含有エポキシ化合物、もしくはデカプロモビスフェニルエーテル等のハロゲン含有有機化合物を用いる方法が知

2

られている。しかしながら、これらの難燃剤は、耐熱性、電気絶縁性等を低下させ、しかも火災燃焼時有毒ガスを生じる恐れがあった。また、原子力発電所・電話局等での火災により通信網がマヒしたことをきっかけにハロゲン化水素の低減化及び低発煙化が望まれるようになってきた。

【0004】一方、リン系難燃剤としては、従来から、ポリリン酸塩、赤リン等の無機系のものと、リン酸エステル、特にトリフェニルホスフェート (TPP) を中心とする有機系のものが広く用いられている。しかし、これらのリン系添加型難燃剤は、エポキシ樹脂の耐湿性、耐熱性等を低下させる問題点を持っていた。

【0005】リン系反応型難燃剤としてはリン含有エポキシ化合物が検討されており、リン原子を骨格鎖に組み込んだ芳香族化合物 (特開昭61-134395号公報、特開平2-272014号公報)、脂肪族エーテル化合物 (特開昭62-223215号公報)、側鎖にリン原子を持つ芳香族化合物 (特開平5-39345号公報、特開昭61-148219号公報) 等が知られている。しかし、リン原子に芳香環が直接結合していない化合物 (特開昭62-223215号公報、特開昭61-148219号公報) は耐熱性が低く、トリフェニルホスフィンオキシド類の様にリン原子に芳香環が2個以上結合した芳香族化合物 (特開昭61-134395号公報、特開平5-39345号公報) は高価で合成品の精製も容易でない。リン原子に芳香環が1個だけ結合している芳香族化合物 (特開平2-272014号公報)

は、低粘度の液体であり、例えば注型用樹脂に用いた場合その粘度調整ができない、あるいは積層板材料とした場合にプリプレグにべた付きがあるため作業性に問題がある。また特開平5-39345号公報の芳香族化合物はリン含有量が低いという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、比較的リン含有率が高く、作業性の良いリン含有フェノール末端オリゴマーを提供するものである。

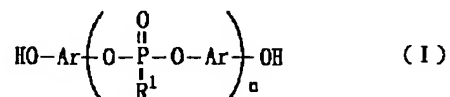
【0007】本発明の他の目的は、上記リン含有フェノール末端オリゴマーの好適な製造法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、一般式 (I)

【0009】

【化2】



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数6～14のアリール基を示し、Arはベンゼン、ピフェニル、炭素数1～6のアルキル基で置換されたアルキル置換ベンゼン、炭素数1～6のアル

10

20

30

40

50

3

ルキル基で置換されたアルキル置換ビフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニル-2, 2'-プロパン又はクミルベンゼンの芳香環の2つの水素を置換した2価の芳香族残基を示し、 $n$ は0. 1~50であり、生成するオリゴマーは混合物である。) で表わされるリン含有フェノール末端オリゴマーを提供するものである。

【0010】また、本発明は、(A) アリールホスホン酸ジハライド及び (B) 芳香族ジヒドロキシ化合物を酸受容剤の存在下あるいは非存在下で反応させることを特徴とする上記リン含有フェノール末端オリゴマーの製造法を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のリン含有フェノール末端オリゴマーは、上記一般式 (I) で表されるものであり、一般式 (I) 中の  $R^1$  であるアリール基としては、炭素数6~14のものであり、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。その中でも、フェニル基が好ましい。これらのフェニル基、ナフチル基等の芳香核にはアルキル基、水酸基、アミノ基等の置換基がついていても構わない。

【0012】一般式 (I) 中の  $n$  は0. 1~50であり、生成するオリゴマーはモノマーを含む混合物である。 $n$  の値が50を超えると本発明のオリゴマーを用いて得られる樹脂の硬化物特性が低下する。 $n$  は0. 1~10が好ましく、0. 1~5がより好ましい。

【0013】本発明のリン含有フェノール末端オリゴマーは難燃性の点からリン含有率が6~12重量%であることが好ましい。また、水酸基当量は100~519 g / eq、GPCによる重量平均分子量が250~1400、数平均分子量が110~600であることが好ましい。

【0014】本発明のリン含有フェノール末端オリゴマーは、(A) アリールホスホン酸ジハライド及び (B) 芳香族ジヒドロキシ化合物を酸受容剤の存在下あるいは非存在下で反応させることにより得られる。

【0015】この (A) アリールホスホン酸ジハライドとしては、フェニルスルホン酸ジクロリド、フェニルスルホン酸ジブロミド、ナフチルホスホン酸ジクロリド等の無置換アリールホスホン酸ジハライド、アルキル置換フェニルホスホン酸ジクロリド、ヒドロキシフェニルホスホン酸ジクロリド、アミノフェニルホスホン酸ジクロリド、アルキル置換フェニルホスホン酸ジクロリド、ヒドロキシナフチルホスホン酸ジクロリド、アミノナフチルホスホン酸ジクロリド等の置換アリールホスホン酸ジハライド類などが用いられ、その中でもフェニルホスホン酸ジクロリドが好ましい。また、(B) 芳香族ジヒドロキシ化合物としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシビフェニル等の無置換芳香族ジヒドロキシ化合物類、3, 3'-

4

ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン等の無置換芳香族ジヒドロキシ化合物類などが用いられ、そのなかでもハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルが好ましく、ハイドロキノン、レゾルシノールが特に好ましい。

【0016】また、酸受容剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ類、ジメチルアミノピリジン、ピリジン、トリエチルアミン等のアミン類などが挙げられ、その中でもジメチルアミノピリジン、ピリジン、トリエチルアミン等が好ましく、トリエチルアミンがより好ましい。

【0017】また、溶剤としてはテトラヒドロフラン等のエーテル類、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類などの不活性溶剤を用いることが好ましく、濃度は50重量%以下とすることが好ましい。

【0018】本発明における各成分の配合量としては、(A) 成分100重量部に対して、(B) 成分70~300重量部とすることが好ましく、(B) 成分70~200重量部とすることがより好ましく、(B) 成分70~170重量部とすることが特に好ましい。(B) 成分の配合量が70重量部未満では副反応により水酸基が非常に少なくなる傾向があり、300重量部を超えると、積層材料に用いた場合に難燃性が低下する傾向がある。

【0019】本発明における反応温度は、-70~50℃とすることが好ましく、-70~30℃とすることがより好ましく、-70~0℃とすることが特に好ましい。反応温度が-70℃未満では反応速度が著しく下がる傾向があり、50℃を超えると、副反応が生じやすくなる傾向がある。

【0020】本発明における反応時間は、0. 1~24時間とすることが好ましく、0. 5~12時間とすることがより好ましく、2~5時間とすることが特に好ましい。反応時間が0. 1時間未満では反応が不十分となる傾向があり、24時間を超えると、加水分解等の副反応が生じやすくなる傾向がある。

【0021】本発明における反応系の圧力には、特に制限はない。従って、通常は常圧で反応を行っても差しつかえない。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。但

10

20

30

40

50

5

し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0023】実施例1

ドラフト内の攪拌装置、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器中に、レゾルシノール（和光純薬（株）製）85重量部、トリエチルアミン（和光純薬（株）製）104重量部及びテトラヒドロフラン（和光純薬（株）製）534重量部を順次加え、反応容器内を0～5℃に保ち、攪拌しながらフェニルホスホン酸二塩化物（和光純薬（株）製）100重量部のテトラヒドロフラン89重量部溶液を90分かけて滴下した。滴下終了後冷却を止め、さらに2時間攪拌を続けた。反応終了後、濾過してトリエチルアミン塩酸塩を除き、さらに蒸留水で洗浄することにより残存のトリエチルアミン塩酸塩及び未反応レゾルシノールを除去した。その後室温、真空度13Paの条件下で、テトラヒドロフランを留去し、うすい褐色の固体を得た。収率は87%であり、IR、NMRにより一般式（I）で表される構造であることを確認した。このフェノール末端オリゴマーのリン含有率は10.8重量%、GPCによる重量平均分子量は1,164、数平均分子量は582であった。また、一般式（I）におけるnは1.70であった。

#### 【0024】実施例2

実施例1においてレゾルシノールの量を113重量部に変える以外は実施例1と同様にしてリン含有フェノール末端オリゴマーを得た。このフェノール末端オリゴマーのリン含有率は9.1重量%、GPCによる重量平均分子量は758、数平均分子量は386であった。また、一般式（I）におけるnは1.13であった。

#### 【0025】実施例3

実施例1のリン含有フェノール末端オリゴマー100重量部、ノボラック型エポキシ70重量部、触媒としてトリフェニルフォスフィン5.1重量部を加え、100℃で加熱混融し均一とした後、2MPaの圧力で170℃、1:5時間プレスすることによりリン含有率が6.2重量%の樹脂板を作製し、UL94V法に準拠した燃焼試験を行った。その結果、燃焼時間の合計が17秒、最大燃焼時間が6秒であり、V-0の燃焼性を示した。また、上記の樹脂組成物をメチルエチルケトン溶液とし、ガラスクロスに含浸させた後、120℃で5分間、

6

縦型熱風乾燥機を用いて溶媒を除去し、プリプレグを作製した。得られたプリプレグはべた付きがなく、ハンドリング性等の作業性が良好であった。また、一般式（I）におけるnは1.70であった。

#### 【0026】比較例1

実施例3の樹脂をノボラックエポキシ100重量部、フェノールノボラック53重量部に変える以外は実施例3と同様にして樹脂板を作製し、燃焼試験を行った。その結果、樹脂板は完全に燃焼した。

#### 10 【0027】参考例

実施例1においてレゾルシノールの量を311重量部に変える以外は実施例1と同様にしてリン含有フェノール末端オリゴマーを得た。このフェノール末端オリゴマーのリン含有率は4.3重量%、GPCによる重量平均分子量は385、数平均分子量は186であった。次にこのリン含有フェノール末端オリゴマー100重量部、ノボラックエポキシ247重量部に変える以外は実施例3と同様にして樹脂板を作製し、燃焼試験を行った。その結果、樹脂板は完全に燃焼した。また、一般式（I）におけるnは0.54であった。

20

#### 【0028】

【発明の効果】本発明のリン含有フェノール末端オリゴマーは、リン含有率が高く作業性が良好な点が優れている。このオリゴマーの分子量を変えることにより、液体の場合は粘度を調整でき、また半固体あるいは固体の場合は熔融粘度を調節できる。注型用樹脂に用いる場合はその粘度調節が必要であり、本発明のリン含有フェノール末端オリゴマーを用いることにより、適切な粘度に調整することができ注型作業性を良好にすることができ、さらに積層板材料として使用する場合に半固体あるいは固体になるように分子量を増大させ、プリプレグのべた付きをなくし、作業性を改善することができる。これらの効果により本発明のリン含有フェノール末端オリゴマーは、注型品、積層板、成形品、封止材、繊維、車両、船舶、航空機、建材、ハウジング類等の難燃化に好適である。

【0029】本発明のリン含有フェノール末端オリゴマーの製造法は、上記リン含有フェノール末端オリゴマーを収率良く製造できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C08G 59/62

識別記号

FI

C08G 59/62